PATENT COOPERATION TREAT

10031046

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT

2011 South Clark Place Room

CP2/5C24

Arlington, VA 22202

ETATS-UNIS D'AMERIQUE Date of mailing (day/month/year) 14 March 2001 (14.03.01) in its capacity as elected Office International application No. Applicant's or agent's file reference PCT/JP00/04671 00043PCT International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year) 12 July 2000 (12.07.00) 16 July 1999 (16.07.99) **Applicant** KANAKA, Keiichi et al

| 1. | The designated Office is hereby notified of its election made: |
|----|---|
| | X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on: |
| | 27 December 2000 (27.12.00) |
| | in a notice effecting later election filed with the International Bureau on: |
| | |
| | |
| 2. | The election X was |
| | was not |
| | made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b). |
| | 1010 52.2(0). |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Henrik Nyberg

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



1 TABLE BENEFIEL IN CHRIST BELGE (1811 | 1 THE COLOR COLOR COLOR COLOR COLUMN C

(43) 国際公開日 2001年1月25日(25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WÒ 01/05890 A1

(51) 国際特許分類7:

C08L 67/02, C08J 5/00, C08K 3/00, 5/51, C08L 69/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/04671

(22) 国際出願日:

2000年7月12日(12.07.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/202839 1999年7月16日 (16.07.1999)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプ ラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0052 大阪府大阪市中央区安土町2丁目 3番13号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加中桂一 (KANAKA, Keiichi) [JP/JP]. 塩飽俊煌 (SHIWAKU, Toshio) [JP/JP]. 大竹峰生 (OHTAKE, Mineo) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラス チックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.); 〒 103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長 ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, DE, KR, US.

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物およびその成形体

 $(X)_{n}P(=O)(OR)_{3,n}$

(I)

 $(X)_{n}P(OR)_{3\cdot n}$

(II)

(57) Abstract: A resin composition containing a liquid-crystalline polymer and capable of stably giving molded articles in which the liquid-crystalline polymer has been converted to fibers to produce an extraordinarily high reinforcing effect and which have excellent mechanical strength. The thermoplastic resin composition comprises (A) 99 to 50 parts by weight of a thermoplastic polyester resin not forming an anisotropic molten phase, (B) 1 to 50 parts by weight of a liquid-crystalline polymer capable of forming an anisotropic molten phase, and (C) 0.001 to 2.0 parts by weight of at least one member selected among monesters and diesters of oxophosphoric acids represented by general formulae (I and II), provided that the sum of the components (A and B) is 100 parts by weight. In the formulac (I and II), n is I or 2; X is hydrogen, hydroxy, or a monovalent organic group, and the X's may be the same or different when n is 2; and R is a monovalent organic group, and the R's may be the same of different when n is 1.

(57) 要約:

液晶性ポリマーが成形品中で繊維化し、従来にない極めて高い補強効果を発現し、機械的強度に優れた成形品を安定して製造できる樹脂組成物を提供する。即ち、(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂 99~50 重量部と、(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー1~50 重量部との合計 100 重量部に対し、(C) 下記一般式 (I)、(II) で示されるりんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を 0.001 ~2.0 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物である。

 $(X)_n P(=O)(OR)_{3-n}$ (1)

 $(X)_{n}P(OR)_{3-n}$ (II)

〔式中、n は1または2であり、X は水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。R は一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。〕

特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出顧用) - 印刷日時 2000年07月11日 (11.07.2000) 火曜日 10時54分03秒

| 0 | 受理官庁記入欄 | |
|--------|------------------|--|
| 0-1 | 国際出願番号. | PCT |
| 0-2 | 国際出願日 | |
| | | (12, 7, 00) |
| 0-3 | (受付印) | 受領印/ |
| | | |
| | <u> </u> | |
| 0-4 | [様式-PCT/RO/101 | |
| | この特許協力条約に基づく国 | |
| | 際出願願書は、 | |
| 0-4-i | 右記によって作成された。 | PCT-EASY Version 2.90 |
| | | (updated 08.03.2000) |
| 0-5 | 申立て | ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, |
| | 出願人は、この国際出願が特許 | |
| | 協力条約に従って処理されるこ | |
| 0-6 | とを請求する。 | |
| 0-0 | 出願人によって指定された受理官庁 | 日本国特許庁(RO/JP) |
| 0-7 | 出願人又は代理人の書類記号 | 00043PCT |
| T . | 発明の名称 | 熱可塑性樹脂組成物およびその成形体 |
| П | 出願人 | 京り空は岡旭起戍物のよいての戍形体 |
| 11-1 | この欄に記載した者は | 出願人である (applicant only) |
| 11-2 | 右の指定国についての出願人で | 田原八くのる (appitually) 半国太岭ノナベナの七中団 /all Jasianaly |
| | ある。 | 米国を除くすべての指定国 (all designated |
| II-4ja | 名称 | States except US) |
| II-4en | Name | ポリプラスチックス株式会社 |
| II-5ja | あて名: | POLYPLASTICS CO., LTD. |
| 11 0/0 | 0 (4. | 541-0052 日本国 |
| | | 大阪府 大阪市 |
| II-5en | | 中央区安土町2丁目3番13号 |
| 11-260 | Address: | 3-13, Azuchimachi 2-chome, Chuo-ku, |
| | | Osaka-shi, Osaka 541-0052 |
| 11.6 | | Japan |
| 11-6 | 国籍(国名) | 日本国 JP |
| II-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |
| 8-11 | 電話番号 | (0545) 64-7312 |
| 11-9 | ファクシミリ番号 | (0545) 64-8901 |

特許協力条約に基づく国際出願願書 原本 (出願用) - 印刷日時 2000年07月11日 (11.07.2000) 火曜日 10時54分03秒

| 111-1 | 17 0 14 0 11 FF (77) 2 70 FF | | | | | | | |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|--|
| 111-1-1 | その他の出願人又は発明者 | | | | | | | |
| 111-1-1 | この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and | | | | | | |
| | | (inventor) | | | | | | |
| 111-1-2 | 右の指定国についての出願人で | 米国のみ (US only) | | | | | | |
| | ある。 | 1 | | | | | | |
| | 氏名(姓名) | 加中 桂一 | | | | | | |
| 111-1-4er | Name (LAST, First) | KANAKA, Keiichi | | | | | | |
| - -5ja | あて名: | 416-8533 日本国 | | | | | | |
| | | 静岡県 富士市 | | | | | | |
| | | 宮島973番地 | | | | | | |
| | | ポリプラスチックス株式会社内 | | | | | | |
| 111-1-5en | Address: | ハッフフスノックス体式芸社内 | | | | | | |
| | Madress. | c/o Polyplastics Co., Ltd., | | | | | | |
| | | 973, Miyajima, | | | | | | |
| | | Fuji-shi, Shizuoka 416-8533 | | | | | | |
| 111-1-6 | 日本 (日々) | Japan | | | | | | |
| | 国籍(国名) | 日本国 JP | | | | | | |
| 111-1-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP | | | | | | |
| 111-2 | その他の出願人又は発明者 | | | | | | | |
| 111-2-1 | この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and | | | | | | |
| | 4 | inventor) | | | | | | |
| 111-2-2 | 右の指定国についての出願人で | 米国のみ (US only) | | | | | | |
| 111_9_412 | ある。 氏名 (姓名) | | | | | | | |
| | | 塩飽 俊雄 | | | | | | |
| | Name (LAST, First) | SHIWAKU, Toshio | | | | | | |
| 111-2-51a | あて名: | 416-8533 日本国 | | | | | | |
| | | 416-8533 日本国 静岡県 富士市 | | | | | | |
| | | 名島 9 7 3 番地 | | | | | | |
| | · | ポリプラスチックス株式会社内 | | | | | | |
| 111-2-5en | Address: | c/o Polyplastics Co., Ltd., | | | | | | |
| | | 973, Miyajima, | | | | | | |
| | | Fuji-shi, Shizuoka 416-8533 | | | | | | |
| | | Japan | | | | | | |
| 111-2-6 | 国籍(国名) | 日本国 JP | | | | | | |
| 111-2-7 | 住所(国名) | 日本国 JP | | | | | | |
| 111-3 | その他の出願人又は発明者 | | | | | | | |
| 111-3-1 | この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and | | | | | | |
| | | inventor) | | | | | | |
| 111-3-2 | 右の指定国についての出願人で | 米国のみ (US only) | | | | | | |
| | ある。 | 公園のの (03 01113) | | | | | | |
| | 氏名 (姓名) | 大竹 峰生 | | | | | | |
| 111-3-4en | Name (LAST, First) | OHTAKE, Mineo | | | | | | |
| III-3-5ja | | 416-8533 日本国 | | | | | | |
| | | 静岡県 富士市 | | | | | | |
| | · | 时间求 田工川 安良072采44 | | | | | | |
| | | 宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 | | | | | | |
| III-3-5en | Address: | ハフィフへノツン人体工芸任内 | | | | | | |
| | I | c/o Polyplastics Co., Ltd., | | | | | | |
| | | 973, Miyajima, | | | | | | |
| | | Fuji-shi, Shizuoka 416-8533 | | | | | | |
| 111-3-6 | | Japan | | | | | | |
| 1 | | 日本国 JP | | | | | | |
| 111 3-1 | 住所 (国名) | 日本国 JP | | | | | | |
| | | | | | | | | |

特許協力条約に基づく国際出願願書 原本 (出願用) - 印刷日時 2000年07月11日 (11.07.2000) 火曜日 10時54分03秒

| 17-1 | 代理人又は共通の代表者、通 知のあて名 | |
|----------------------|--|---|
| | 下記の者は国際機関において右 記のごとく出願人のために行動 | 代理人 (agent) |
| *** * * * | する。 | |
| IV-I-Ija | TECH NT. III | 古谷、馨 |
| IV-1-1en IV-1-2ja | 1.0mg (Dito), 1113t/ | FURUYA, Kaoru |
| 14-1-214 | あて名: | 103-0007 日本国 |
| [V-1-2en | Address: | 東京都 中央区 日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Hamacho-Hanacho Building, 6th Floor, 2-17-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-0007 Japan |
| 14-1-3 | 電話番号 | (03) 3663-7808 |
| IV-1-4 | ファクシミリ番号 | (03) 3639-0419 |
| IV-1-5 | 電子メール | oldvaley@gol.com |
| 1V-2 | その他の代理人 | 筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 |
| | 1 | (additional agent(s) with same address as |
| IV-2-1ja | 氏名 | first named agent) |
| IV-2-len | F1. 7 1 | 溝部 孝彦 MIZOBE, Takahiko |
| 7 | 国の指定 | MIZUDE, IAKANIKO |
| V-1 | 広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。) | |
| V-2 | 国内特許 | CN DE KR US |
| | (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。) | |
| V-5 | 指定の確認の宣言 | |
| | 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9 (b) の規定に基づらえた。 特許協力条約のもとで認めらう。 もただし、V-6欄に示した国の指定を除れるただし、V-6欄に示した国の指のとなる指定がびいた。 定加さるおおいると、並る前にそのといるにあると、ができた。 も15月がなされない。 がなされないます。 | |
| | の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされる | |
| V-6 | ことを宣言する。 指定の確認から除かれる国 | +>1 (NONE) |
| | 先の国内出願に基づく優先権 | なし (NONE) |
| | 主張 | |
| | 先の出願日 | 1999年07月16日 (16.07.1999) |
| 1 | 先の出願番号 国名 | 平成11年特許願第202839 |
| | 74 + 5 7 7 | 日本国 JP · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| | 17人17人日外则且极风(134/ | 日本国特許庁(ISA/JP) |

特許協力条約に基づく国際出願願書 原本 (出願用) - 印刷日時 2000年07月11日 (11.07.2000) 火曜日 10時54分03秒

00043PCT

| VIII | 照合欄 | 用紙の枚数 | 添付された電子データ |
|------------------|----------------------------|--|---------------|
| V111-1 | 願書 | 5 | |
| VIII-2 | 明細書 | 21 | |
| VIII-3 | 請求の範囲 | 2 | |
| VIII-4 | 要約 | 1 | 00043pct. txt |
| VIII-5 | 図面 | 0 | UUU43PCL. LXT |
| VIII-7 | 合計 | 29 | <u></u> |
| ** | 添付書類 | · 旅付 | 添付された電子データ |
| 8-111A | 手数料計算用紙 | / | - |
| V111-9 | 別個の記名押印された委任状 | / | 1_ |
| VIII-16 | PCT-EASYディスク | | |
| VIII-17 | その他 | 納付する手数料に相当す | フレキシブルディスク |
| | 7 | る特許印紙を貼付した書 類 | |
| VIII-17 | その他 | | |
| | | 国際事務局の口座への振 り込みを証明する書面 | _ |
| VIII-18 | 要約書とともに提示する図の番号 | りたので証めする音画 | L |
| VIII-19 | 国際出願の使用言語名: | 日本語 (Japanese) | |
| TX-I | 提出者の記名押印 | | |
| 1X-1-1 | 氏名 (姓名) | 古谷馨 | |
| TX-2 | 提出者の記名押印 | 日日 香 一次派司 | |
| IX-2-1 | 氏名 (姓名) | 清部 孝彦 [[[]][[]][[]][[]][[]][[]][[]][[]][[]][| |
| | ICT (SET) | 再创 李彦 [[[] [[[]]]]] [[]] | |
| | • | 受理官庁記茨欄 | |
| 10-1 | 国際出願として提出された書 類の実際の受理の日 | | |
| 10-2 10-2-1 | 図面: | | |
| 10-2-1 10-2-2 | 受理された | | |
| 10-3 | 不足図面がある 国際出願として提出された書 | | |
| | 類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出さ | | |
| | あってその後期間内に提出さ | | |
| | れたものの実際の受理の日 (訂正日) | | |
| 10-4 | 特許協力条約第11条 ⑵ に基づ | | |
| | <必要な補完の期間内の受理 の日 | | |
| 10-5 | 出願人により特定された国際 調査機関 | ISA/JP | |
| 10-6 | 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送 | | |
| | 付していない | | |



特許協力条約に基づく国際出願願書 原本 (出顧用) - 印刷日時 2000年07月11日 (11.07.2000) 火曜日 10時54分03秒

00043PCT

国際事務局記入欄

| 11-1 記録原本の受理の日 | |
|----------------|--|
| | |

明細書

熱可塑性樹脂組成物およびその成形体

発明の属する技術分野:

本発明は、異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂と液晶性ポリマーとのブレンド樹脂組成物およびその成形体に関する。

従来の技術:

" Tw

異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー(LCP)は、高強度、高剛性、高耐熱性、易成形性といった数多くの特性を有する熱可塑性樹脂であるが、分子鎖の配向方向と垂直方向とでは成形収縮率や機械物性が異なり、更に高価格といった、商業上の不利もある。

一方、ポリカーボネート樹脂(PC)等の異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂は、比較的安価であるが、耐熱性、剛性等の物性がLCPよりも劣るという不利がある。特に薄肉のハウジングに使用するには剛性が不足するためどうしても設計上肉厚にせざるを得ないので、昨今の電気、電子、通信機器分野等での小型軽量化に対応するには限界があった。

そこで、LCPと異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂の利点を活かし、両者の持つ欠点を補うためにこれらを混合して使用する試みが行なわれている。しかしながら、単に熱可塑性樹脂に少量のLCPをプレンドした樹脂組成物からなる射出成形体では、LCPの高強度、高剛性、耐熱性、易成形性といった特性が活かされず、その機械的強度が著しく低下してしまう。これは、LCPの高い機械物性等の発現の源は溶融加工時に剪断応力、伸張応力を受けることによる分子

配向にあるのだが、熱可塑性樹脂と少量のLCPを単にブレンドしただけの樹脂 組成物の場合、成形品表層付近で分子配向するにもかかわらず表層以外は熱可塑 性樹脂をマトリックスとしてほとんどのLCPが球状に分散しただけの補強効果 のない形態をしていることに起因している。すなわち、成形品内部においてもL CPが繊維状になることによって初めてLCPが繊維状形態の長さ方向に分子配 向し、補強効果のある形態となるのである。

また、LCPの割合を多くして異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂を少なくすると、今度はLCPがマトリックスになり、熱可塑性樹脂が島状に分散した形態になるが、これでは熱可塑性樹脂の利点を活かすことができず、利用価値が少ない。

そこで、特開平5-70700号公報や特開平5-112709号公報に記載されているように、まずLCPとPC等の熱可塑性樹脂が共に溶融する温度において延伸しながら押出すことによって、予めLCPがアスペクト比の大きな繊維状で存在するように成形用素材を製造し、成形品を成形する際にはその成形用素材をLCPが溶融しないでPC等の熱可塑性樹脂のみが溶融する温度で成形することによって補強効果を持つ繊維状LCPを含有する成形体を作製する方法が考えられた。

しかし、これらにおいては、予め延伸しながら押出してLCPを繊維状に配向した状態にしておくか、初めから成形体を作製する場合には型に樹脂組成物を充填する際にかなりの剪断力をかけLCPを繊維状にさせなければならない。前者の場合には、流動性が悪くなったり、成形条件が狭くなることが考えられ、後者の場合には成形品形状にかなり影響されるとともに、場所により充分に繊維状にならないことにより強度不足となる可能性がある。

上記問題点に鑑み、ペンタエリスリトール型亜りん酸トリエステル等の特定の

リン化合物を配合することで、予めLCPを繊維状に配向するように押出しておく必要がなく、成形時にLCPも充分流動する温度で成形すれば容易にLCPが繊維化して補強効果を発現し、成形品の機械的強度および耐熱性、易成形性などについてもLCPに近づく高い値が得られる樹脂組成物が見出された(特開平7-179743号公報)。この樹脂組成物は薄肉成形材料として優れた特性を有する素材である。この樹脂組成物の最大の特徴は、上述の通り射出成形することにより容易にLCPが繊維化し、従来にない極めて高い補強効果を発現し、したがって得られる成形品性状が特異であり、特に機械的強度に優れた薄肉成形品となりうることである。

ところが、この樹脂組成物は、成形用素材の製造する際の溶融混練条件、例えばベントロからの排気の程度や外気との接触程度のバラツキにより、上述の期待される優れた成形品の特性もバラツキを生じるという問題点が見出された。したがってより安定に優れた効果を発現する添加剤が求められていた。

本発明者らは上記問題点に鑑み、成形材料として優れた特性を安定に発現させることができる樹脂組成物を得るために鋭意検討を重ねた結果、異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂とLCPとからなる樹脂成分に対して、りんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を添加した樹脂組成物を射出成形することにより、容易にLCPが成形品中で繊維化し、従来にない極めて高い補強効果を発現すること、したがって得られる成形品性状が特異であり、機械的強度に優れること、しかもこれらの特徴が制御しうる樹脂組成物製造条件内で安定して発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の開示

即ち本発明は、

 $(X)_n P(OR)_{3-n}$

(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂 99~50 重量部と、(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー1~50 重量部との合計 100 重量部に対し、(C) 下記一般式(I)、(II) で示されるりんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を 0.001 ~2.0 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関わるものである。

$$(X)_{n}P(=O)(OR)_{3\cdot n}$$
 (I)

〔式中、n は1または2であり、X は水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。R は一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。〕

即ち、(A)、(B)及び(C)を上記量比で含む組成物である。

(II)

上記(C) は、下記一般式(IV)で示されるホスホン酸エステルでもある。

$$HP(=O)-Y \qquad (IV)$$

〔式中、Y は二価の α , ω – ジオキシ有機基である。〕

特に本発明の特徴は、りんオキソ酸のモノエステルやジエステルを用いることにより、従来使用していたりん化合物を用いた場合に比べて、繊維状に配向した LCPが補強成分として作用して機械的強度に優れた成形体をより安定に提供できることにある。

発明の詳細な説明:

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用される(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹 脂としては、例えばジカルボン酸化合物とジヒドロキシ化合物の重縮合、オキシ カルボン酸化合物の重縮合あるいはこれら三成分混合物の重縮合等によって得ら れるポリエステルが挙げられ、ホモポリエステル、コポリエステルのいずれに対 しても本発明の効果がある。ここで用いられるジカルボン酸化合物としては、芳 香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、複素環式ジカル ボン酸、多官能カルボン酸等、およびこれらのエステル形成性誘導体、例えば上 記カルボン酸のアルキルエステル、フェニルエステル等が挙げられる。具体的に はテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニ ルジカルボン酸、スチルベンジカルボン酸、2,2 - (ビスカルボキシフェニル) プロパン、ビスカルボキシフェニルスルホン、シクロヘキサンジカルボン酸、コ ハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸、ピリジンジカル ポン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸およびそれらのエステ ル形成性誘導体が挙げられ、一種または二種以上を混合使用することができる。 次にここで用いられるジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロ パンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、 シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、 トリエチレングリコール、ハイドロキノン、ピスフェノールA、ピスフェノール S、ビフェノール、2,2 - (ビスヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、ビス ヒドロキシエトキシフェニルスルホン、4,4 ービス (ヒドロキシエトキシ) ビフ ェニル、ダイマージオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリ コール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびそれらのエステ ル形成性誘導体等が挙げられ、一種または二種以上を混合使用することができる。 また、オキシカルボン酸としては、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフト工酸、

4-ヒドロキシー4'-カルボキシビフェニルおよびそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられ、やはり一種または二種以上を混合使用できる。

また、本発明で使用される(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂として、以下の一般式(V)の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂が挙げられる。

$$-(-Q-A-Q-O-C-O-)_n$$
 (V)

〔ここで式(V)中、Q はナフチレン、フェニレン、ハロゲン置換フェニレン、またはアルキレン基置換フェニレン等の芳香族基から選ばれる。また、A は CR_1R_2 -、>C=O、-O-、-S-、-SO-、または $-SO_2$ - から選ばれる。ここで R_1 と R_2 は、H 、炭化水素基、あるいは隣接炭素原子とともにシクロアルカン基を形成している基から選ばれる。〕

具体的には、一種以上のビスフェノール化合物と、ホスゲンまたは炭酸ジエステルを反応させることによって製造されるポリカーボネート系重合体である。ビスフェノール化合物としては、ビス(4ーヒドロキシフェニル)メタン、1,1ービス(4ーヒドロキシフェニル)エタン、1,1ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プタン、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)コージン・2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ハキサン、1,1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロペキサン、ビス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)メタン、1,1ービス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)メタン、1,1ービス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)メタン、1,1ービス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)

エタン、2,2 ービス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)プロパン、2,2 ー ビス(4-ヒドロキシ-3,5 ージメチルフェニル)プロパン、2,2 ービス (4-ヒドロキシー3-エチルフェニル)プロパン、2.2-ビス(4-ヒドロキシー3 - t - ブチルフェニル) プロパン、2,2 - ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフ ェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4 ーヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジ ベンジルメタン、1,1 ーピス(4ーヒドロキシフェニル)ー1ーフェニルプロパ ン、2,2,2',2',-テトラヒドロ 3,3,3',3' -テトラメチル-1,1'-スピロビー [1 H -インデン]-6.6'-ジオール等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、 4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフ ェニルケトン等のジヒドロキシアリールケトン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニ ルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル等のジヒ ドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4' -ジヒドロキシ-3.3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシアリー ルスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、4,4'-ジヒドロキ シー3.3'ージメチルジフェニルスルフォン等のジヒドロキシアリールスルフォン 類、4,4'ージヒドロキシジフェニルスルフォキシド、4,4'ージヒドロキシー3,3'ー ジメチルジフェニルスルフォキシド等のジヒドロキシアリールスルフォキシド類 等が挙げられる。

本発明で使用される(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、以上の中から特にポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種以上が好ましく用いられる。更に好ましくはポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種であり、最も好ましくはポリカーボネート樹脂が選

ばれる。

上記ポリアルキレンテレフタレート樹脂は、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレート樹脂であってもよい。

本発明で使用される(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー(LCP)とは、光学異方性溶融相を形成しうる性質を有する溶融加工性ポリマーをさす。 異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認する ことができる。より具体的には、異方性溶融相の確認は Leitz 偏光顕微鏡を使 用し Leitz ホットステージにのせた溶融試料を窒素雰囲気下で 40 倍の倍率で観 測することにより実施できる。本発明に適用できるLCPは、直交偏光子の間で 検査したときにたとえ溶融静止状態であっても偏光は通過し光学的に異方性を示 す。本発明で使用されるLCPは芳香族ポリエステルおよび芳香族ポリエステル アミドが好ましく、また、これらの構造を同一分子鎖中に部分的に含むポリエス テルも好ましい例である。

このようなLCPを構成する成分、モノマー群としては、

- (1) 芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸およびそれらの誘 導体
 - (2) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびそれらの誘導体
- (3) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびそれらの誘導体 (4) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびそれらの誘導体 等が挙げられる。これらを用いて、たとえば (1)単独で構成されるものもあれば、(2)と(3)、(2)と(4)、(1)と(2)と(3)、(1)と(2)と(4)、(1)と(2)と(3)と(4)等のように組み合わせて構成されるものもある。

上記 (1)の芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸としては、 例えば4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2 ーナフトエ酸、6ーヒドロキシー1ーナフトエ酸、4ー(4ーヒドロキシフェニル)安息香酸、3ーメチルー4ーヒドロキシ安息香酸、3,5ージメチルー4ーヒドロキシ安息香酸、3ージスチルー4ーヒドロキシ安息香酸、3ーストキシー4ーヒドロキシ安息香酸、3ーストキシー4ーヒドロキシ安息香酸、3ープスニルー4ーヒドロキシ安息香酸、6ーヒドロキシー5ーメチルー2ーナフトエ酸、6ーヒドロキシー5ーメトキシー2ーナフト工酸、2ークロロー4ーヒドロキシ安息香酸、3ープロロー4ーヒドロキシ安息香酸、3,5ージクロロー4ーヒドロキシ安息香酸、2,6ージクロロー4ーヒドロキシ安息香酸、2,6ージクロロー4ーヒドロキシ安息香酸、2,6ージクロロー4ーヒドロキシ安息香酸、3ープロモー4ーヒドロキシ安息香酸、6ーヒドロキシー5ークロロー2ーナフト工酸、6ーヒドロキシー7ークロロー2ーナフト工酸、4ーアミノ安息香酸、3ーアミノ安息香酸、6ーアミノー2ーナフト工酸等が挙げられる。

上記(2) の芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2,6 ーナフタレンジカルボン酸、2,7 ーナフタレンジカルボン酸、1,4 ーナフタレンジカルボン酸、1,5 ーナフタレンジカルボン酸、4,4'ージフェニルカルボン酸、3,4'ージフェニルカルボン酸、3,3'ージフェニルカルボン酸、4,4"ーターフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルー4,4'ージカルボン酸、ジフェノキシエタンー4,4'ージカルボン酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、フェニルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、クロロテレフタル酸、ジウロロテレフタル酸、ブロモテレフタル酸、1,4 ーシクロヘキサンジカルボン酸、1,3 ーシクロヘキサンジカルボン酸、1,3 ーシクロヘキサンジカルボン酸、(2.2.2.) ビシクロオクタンジカルボン酸等が挙げられる。

上記(3) の芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールとしては、たと えばハイドロキノン、レゾルシノール、2,6 ーナフタレンジオール、1,5 ーナフ タレンジオール、2,7 ーナフタレンジオール、4,4'ージヒドロキシジフェニル、3,3'ージヒドロキシジフェニル、3,4'ージヒドロキシジフェニル、4,4''ージヒドロキシジフェニル、4,4''ージヒドロキシジフェニルエーテル、2,2 ーピス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'ージヒドロキシジフェニルケトン、4,4'ージヒドロキシジフェニルスルフォド、4,4'ージヒドロキシジフェニルスルフォキシド、Nー(4ーヒドロキシフェニル) - 3ーヒドロキシジフェニルスルフォキシド、Nー(4ーヒドロキシフェニル) - 3ーヒドロキシフタルイミド、クロロハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,5ージメチルハイドロキノン、tーブチルハイドロキノン、2,5ージーtーブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、クロロハイドロキノン、4ーメチルレゾルシノール、4ークロロレゾルシノール、3,3'ージメチルー4,4'ージヒドロキシジフェニル、1,4ーシクロヘキサンジオール、1,3ーシクロヘキサンジオール、1,4ーシクロへキサンジメタノール、エチレングリコール、1,3ープロパンジオール、1,4ーブタンジオール等が挙げられる。

上記(4) の芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンとしては、たとえば4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、1,4 -フェニレンジアミン、N-メチル-1,4 -フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4 -フェニレンジアミン、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノー4'-ヒドロキシジフェニル、2,6 -ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

更に、上記の構成成分に必要に応じ分子量調整剤を併用してもよい。分子量調整剤としてはたとえば、安息香酸、フェノール、4-フェニルフェノール等の単官能成分が挙げられる。

上述の構成成分のうち、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、フェニレン化合物より選ばれる一種もしくは二種以上の化合物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。これらのLCPの代表的なものとしては、具体的には次のような例が挙げられる。

$$-0 \longrightarrow -\stackrel{\circ}{C} \longrightarrow -\stackrel{\circ$$

(X)

本発明において、異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂(A) とLCP(B) との比率 (A)/(B) は、99/1~50/50、好ましくは 99/1~80/20 である。 (A) /(B) が 99/1より大きいと、繊維化下LCPが実質的な補強効果を示さず、熱可塑性樹脂(A) のみの性能に対しほとんど優位性を示さない。また、 (A) /(B) が 50/50 より低いと、マトリックスがLCPになるため、熱可塑性ポリエステル系樹脂の特性が活かされなくなり、好ましくない。

本発明の化合物(C) を配合する効果としては、LCP(B) がマトリックス相中

でミクロ分散するための分散助剤として非常に効果が高く、機械的物性の著しい 向上が図られ、しかもその効果が従来のりん化合物(亜りん酸トリエステル)に 比べて安定している。

本発明で使用する(C) りんオキソ酸モノエステルおよびジエステルは、下記一般式(I)、(II)で示されるような物質である。

$$(X)_{n}P(=O)(OR)_{3.n}$$
 (I)

$$(X)_n P(OR)_{3 \cdot n}$$
 (II)

〔式中、n は1または2であり、X は水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。R は一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。〕

一般にホスホネート化合物、ホスフィネート化合物、ホスホナイト化合物、ホスフィナイト化合物およびこれらの構造要素を分子内に含む有機りん化合物が該当する。

ホスホネート化合物の具体例としては、例えばジメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、ジブチルホスホネート、ジ (エチルヘキシル) ホスホネート、ジデシルホスホネート、ジパルミチルホスホネート、ジステアリルホスホネート、ジラウリルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、ジトルイルホスホネート、ジ (ノニルフェニル) ホスホネート、ジオレイルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、ジ (エチルヘキシル) メチルホスホネート、ジパルミチルメチルホスホネート、ジステアリルメチルホスホネート、ジラウリルメチルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ジ (エチルヘキシル) フェニルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ジ (エチルヘキシル) フェニルホスホネート、ジパルミチルフェニルホスホネート、ジパルミチルフェニルホスホネート、ジステアリルフェニルホスホネート、ジラウリルフェニルホスホネート、ジ

フェニルフェニルホスホネート、ジベンジルフェニルホスホネート等が挙げられる。

ホスフィネート化合物の具体例としては、たとえばメチルホスフィネート、エチルホスフィネート、プチルホスフィネート、エチルヘキシルホスフィネート、パルミチルホスフィネート、ステアリルホスフィネート、ラウリルホスフィネート、フェニルホスフィネート、ベンジルホスフィネート、トルイルホスフィネート、ノニルフェニルホスフィネート、オレイルホスフィネート、エチルメチルホスフィネート、エチルジメチルホスフィネート、(エチルヘキシル) メチルホスフィネート、(エチルヘキシル) ジメチルホスフィネート、パルミチルメチルホスフィネート、パルミチルジメチルホスフィネート、ステアリルジメチルホスフィネート、ステアリルジメチルホスフィネート、ラウリルジメチルホスフィネート、フェニルメチルホスフィネート、パルミチルフェニルホスフィネート、パルミチルフェニルホスフィネート、ステアリルジフェニルホスフィネート、ラウリルジフェニルホスフィネート、ラウリルジフェニルホスフィネート、ラウリルジフェニルホスフィネート、ラウリルジフェニルホスフィネート、ラウリルジフェニルホスフィネート、ラウリルジフェニルホスフィネート、フェニルフィニルホスフィネート、フェニルカスフィネート、ブルフィート、ベンジルフェニルホスフィネート、フェニルホスフィネート、ベンジルフェニルホスフィネート、フェニルカスフィネート、ベンジルフェニルホスフィネート、フェニルカスフィネート、ベンジルフェニルホスフィネート、アエニルカスフィネート、ベンジルフェニルホスフィネート、アエニルカスフィネート、ベンジルフェニルホスフィネート、アエニルカスフィネート、ベンジルフェニルホスフィネート、アー等が挙げられる。

ホスホナイト化合物の具体例としては、たとえばジメチルホスホナイト、ジエ チルホスホナイト、ジブチルホスホナイト、ジ (エチルヘキシル) ホスホナイト、 ジデシルホスホナイト、ジパルミチルホスホナイト、ジステアリルホスホナイト、 ジラウリルホスホナイト、ジフェニルホスホナイト、ジベンジルホスホナイト、 ジトルイルホスホナイト、ジ (ノニルフェニル) ホスホナイト、ジオレイルホス ホナイト、ジメチルメチルホスホナイト、ジエチルメチルホスホナイト、ジ (エ チルヘキシル) メチルホスホナイト、ジパルミチルメチルホスホナイト、ジステ アリルメチルホスホナイト、ジラウリルメチルホスホナイト、ジフェニルメチルホスホナイト、ジメチルフェニルホスホナイト、ジエチルフェニルホスホナイト、ジ (エチルヘキシル) フェニルホスホナイト、ジパルミチルフェニルホスホナイト、ジステアリルフェニルホスホナイト、ジラウリルフェニルホスホナイト、ジフェニルフェニルホスホナイト、ジベンジルフェニルホスホナイト等が挙げられる。

ホスフィナイト化合物の具体例としては、たとえばメチルホスフィナイト、エ チルホスフィナイト、ブチルホスフィナイト、エチルヘキシルホスフィナイト、 パルミチルホスフィナイト、ステアリルホスフィナイト、ラウリルホスフィナイ ト、フェニルホスフィナイト、ベンジルホスフィナイト、トルイルホスフィナイ ト、ノニルフェニルホスフィナイト、オレイルホスフィナイト、エチルメチルホ スフィナイト、エチルジメチルホスフィナイト、(エチルヘキシル) メチルホス フィナイト、(エチルヘキシル) ジメチルホスフィナイト、パルミチルメチルホ スフィナイト、パルミチルジメチルホスフィナイト、ステアリルメチルホスフィ ナイト、ステアリルジメチルホスフィナイト、ラウリルメチルホスフィナイト、 ラウリルジメチルホスフィナイト、フェニルメチルホスフィナイト、エチルフェ ニルホスフィナイト、(エチルヘキシル)フェニルホスフィナイト、パルミチル フェニルホスフィナイト、ステアリルフェニルホスフィナイト、ステアリルジフ エニルホスフィナイト、ラウリルフェニルホスフィナイト、ラウリルジフェニル ホスフィナイト、フェニルフェニルホスフィナイト、ベンジルフェニルホスフィ ナイト等が挙げられる。これらの中で、特に一般式(III)で示されるホスホン 酸エステルが好ましく用いられる。

 $H(OH)_{m}P(=O)(OR)_{2-m}$ (III)

〔式中、m は0または1であり、R は一価の有機基である。〕

また、(C) のりん化合物として、上述のホスホネート、ホスフィネート、ホスホナイト、ホスフィナイト構造要素を分子内に含む有機りん化合物も使用できる。その具体例として以下のような化合物が挙げられる。

本発明において、上記の特定のりん化合物の配合量は、(A) 成分と(B) 成分との合計 100 重量部に対して 0.001~2.0 重量部、特に好ましくは 0.01~0.5 重量部である。配合量が 0.001 重量部未満であると成形中のLCPを繊維化する効果が少なく、 2.0 重量部を超えて配合するとむしろ材料物性を低下させる。

また、本発明では、更に(A) および(B) 以外の異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂を1~90 重量部 (対(A) および(B) の合計 100 重量部)配合することができる。この熱可塑性樹脂の例を示せば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリアセタール、ポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタ

ジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂、ポリウレタン、フッ素樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブタジエン、ブチルゴム、シリコーン樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエーテル系熱可塑性エラストマー、ポリアクリレートを主とする多層グラフト共重合体等あるいはこれらの変性体である。この中でも特に好ましいものは、ポリエステル系樹脂と比較的相溶性の良いスチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシドである。

また、本発明においては、ビニルアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン およびメルカプトアルコキシシランより選ばれる少なくとも一種のシラン化合物 を配合することが好ましい。この成分の配合により、成形体表面での剥離の少な い射出成形体が得られる。

次に、本発明のブレンド組成物成形品には、使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機の充填材を配合することができる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等の無機質繊維状物質が挙げられる。一方、粉粒状充填材としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトのごとき珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸カルシウム、硫酸バリウムのごと

き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。また、板状充填材としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔が挙げられる。これらの無機充填材は一種または二種以上併用することができる。また本発明に用いられる無機充填材は、所望される物性によっては公知の表面処理剤を併用することが可能である。例を示せば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、チタネート系化合物、シラン系化合物等の官能性化合物である。好ましくはエポキシ系化合物またはポリアミド系化合物などアミノ系化合物以外の化合物で処理したものが良い。これらの充填材は予め表面処理を施して用いるか、または材料の調製の際同時に添加してもよい。ここで無機充填材の配合量は1~100 重量部(対(A) および(B) の合計 100 重量部)が好ましい。

また、難燃剤を配合し、難燃化することも可能であり、難燃剤としては有機ハロゲン化合物等が用いられるが、特に芳香族臭素化合物が好ましく、また難燃助剤としては、三酸化アンチモン、ハロゲン化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属酸化物や水酸化物が用いられる。

なお、この樹脂組成物は、成形品内部においてL·C Pが平均アスペクト比5以上の繊維状になっているのが好ましく、特に平均アスペクト比8以上が好ましい。 平均アスペクト比5未満では、この樹脂組成物の特徴である高強度、高弾性率が得られず、特に軽量化、小型化のための薄肉成形品では十分な剛性が得られない。

本発明の組成物は、一般に合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により調製することができる。たとえば、必要な成分を混合し、一軸または二軸の押出機を使用し、混練押出して成形用ペレットを調製し、しかる後成形する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法などが挙げられる。すなわち、本発明は成形時にLCPを繊維化するのであり、成形前の組成物の調製法はいずれの方法で

もよい。なお、組成物に含まれるLCPは、成形時の剪断力によって流動する温度、特にLCPの融点以上の温度であれば、LCPの剪断力によって容易に流動するという特性が活かされ、剪断力によって容易に繊維化する。

実 施 例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製、ユーピロンS3000)80 重量部と液晶性ポリマー(ポリプラスチックス(株)製、A950)20重量部 からなる樹脂成分に対して、ジオレイルホスホネート(城北化学工業(株)製) 0.1 重量部を添加し、30mm の2軸押出機にて樹脂温度290℃で溶融混練し、 ペレット化して目的の樹脂組成物を得た。

押出し工程は、押出し中、混練物に空気が混入し酸化条件とならないように注意を払い、ベントから減圧操作により揮発成分を除去しながら目的樹脂組成物の調製を行った。

次いで、該ペレットを射出成形にて樹脂温度 290 ℃で、厚み 0.8mm 、幅 12.7mm、長さ 131mm の試験片に成形した。

この試験片の、曲げ強度と曲げ弾性率を ASTM D 790 に従って測定した。

また、試験片を流動方向に切削し、断面を鏡面研磨し、その表面を電子顕微鏡により観察して評価したところ、液晶性ポリマーがポリカーボネート樹脂中で繊維状の構造を形成していた。任意に選んだ繊維化している液晶性ポリマー50本の長さ/太さを測定して平均値を出した。尚、長さについては、表面上で観察できる長さを測定した。

比較例1

ジオレイルホスホネートを添加しない以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。また、試験片を流動方向に切削し、断面を鏡面研磨し、その表面を電子顕微鏡により観察して評価したところ、液晶性ポリマーがポリカーボネート樹脂中に島状に分散した構造を形成していた。

実施例2~5、比較例2~3

ジオレイルホスホネートに代えて表1に示すりん化合物を表1に示す量添加した以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。

実施例6

ポリカーボネート樹脂と液晶性ポリマーの配合比率を表1に示すように変えた 以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。

実施例7

ポリカーボネート樹脂に代えてポリアリレート樹脂(ユニチカ(株)製、U-ポリマー、U-1000)を用いた以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。

比較例4

ジオレイルホスホネートを添加しない以外は実施例7と同様に試験片を成形し、物性を評価した。

実施例8

ポリカーボネート樹脂 50 重量部と液晶性ポリマー20 重量部からなる樹脂成分 に対して、ジオレイルホスホネート 0.1 重量部とガラス繊維(繊維径 $13\,\mu\,\mathrm{m}$ 、 繊維長さ $5\,\mathrm{mm}$ のチョップドストランド)30 重量部を添加し、以下は同様にして試験片を成形し、物性を評価した。

実施例9

ポリカーボネート樹脂 40 重量部と液晶性ポリマー20 重量部からなる樹脂成分に対して、ジオレイルホスホネート 0.1 重量部とガラス繊維(繊維径 $13\,\mu\,\mathrm{m}$ 、繊維長さ $5\,\mathrm{mm}$ のチョップドストランド)30 重量部と微細雲母(平均粒径 $18\,\mu\,\mathrm{m}$ 、平均アスペクト比 20) 10 重量部を添加し、以下は同様にして(但し、 $44\,\mathrm{mm}$ の 2 軸押出機を使用)試験片を成形し、物性を評価した。比較例 5

ジオレイルホスホネートを添加しない以外は実施例9と同様に試験片を成形し、 物性を評価した。このものは、液晶性ポリマーの分散状態が観察できなかった。 上記の評価結果を表1に示す。 -米

| 比較何5 | , 6 | | 20 | | | | | | | 99 | 2 | 123 | 11000 | | |
|--|----------------|---------------|-------------------|-------------|---------------|----------------|--|--|-------------|-------|-------|----------|-----------|-------------------------------------|------------------|
| 校例 比 | - | 8 | 02 | - | + | + | | | +- | + | - | - | + | + | + |
| 五光 | <u> </u> | - × | ~ | _ | - | | _ | - | | _ | _ | 120 | 2780 | 島状 | - |
| 比較 | 8 | | 20 | | | | | | 0.1 | | | 93 | 2850 | 島状 | - 2 |
| 比較例2 | 8 | | 20 | | | | | 0.1 | | | | 110 | 4500 | 繊維状 | 4.2 |
| 比較多 1 | 8 | | 20 | | | | | | | | | 95 | 2880 | 島状 | 1.5 |
| 実施例9 | 40 | | 20 | 0.1 | | | | | | 30 | 21 | 224 | 16300 | 裁維状 | >9.0 |
| 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例 に 1 2 3 4 5 6 7 8 9 1 2 3 4 | 20 | | 20 | 0.1 | | | | | | 30 | | 240 | 14900 | 機維状 繊維状 繊維状 繊維状 繊維状 繊維状 機維状 機維状 機維状 | >9.0 |
| 実施例 7 | | 80 | 20 | 0.1 | | | | | | | | 195 | 6550 | | 5.8 |
| 実施例 6 | 09 | | 40 | 0.1 | | | | | | | | 168 | 8350 | 裁維状 | 6.4 |
| 実施例 5 | 88 | | 20 | | | | 0.1 | | | | | 135 | 5800 | 城維状 | 6.5 |
| 実施例 4 | 80 | | 20 | | | 0.1 | | · | | | | 143 | 6100 | 裁維状 # | 9.8 |
| 実施例 3 | 80 | | 20 | | 0.3 | | | | | | | 138 | 6010 | 機維状 | 7.3 |
| 実施例 2 | 08. | | 20 | | 0.1 | | | | | | | 140 | 0809 | | 7.2 |
| 実施例 1 | 80 | | 20 | 0.1 | | | | | | | | 145 | 0209 | 機維状 | 9.0 |
| | (A) ポリカーボネート樹脂 | (A) ポリアリレート樹脂 | (B) 液晶性ポリマー(A950) | ジオレイルホスホネート | ジオクタデシルホスホネート | ジノニルフェニルホスホネート | (C) モノステアリルホスフェート/ジステ アリルホスフェート45/55混合物 | ビス(2,6ージーtーブチルー4ーメ チルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト | トリデシルホスフェート | ガラス繊維 | 雲母 | 曲げ強度 MPa | 批げ弹性率 MPa | 液晶性ポリマーの分散形態 | 液晶性ポリマーの平均アスペクト比 |
| | | | | Į. | 솯 | <u> </u> | | 出 品 郑) | | | \$-11 | 1 Xe | | 追 | <u>.,>∈</u> |

請求の範囲

1. (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂 99~50 重量部と、(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー1~50 重量部との合計100 重量部及び(C) 下記一般式(I)、(II) で示されるりんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上 0.001~2.0 重量部を含む熱可塑性樹脂組成物。

 $(X)_{n}P(=O)(OR)_{3-n}$

(I)

 $(X)_n P(OR)_{3n}$

(II)

〔式中、n は1または2であり、X は水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。R は一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。〕

- 2. (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種以上である請求項1記載の組成物。
- 3. (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種である請求項1記載の組成物。
- 4. (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ポリカーボネート樹脂である請求項1記載の組成物。
- 5. ポリアルキレンテレフタレート樹脂が、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレート樹脂である請求項2記載の組成物。
- 6. (C) りんオキソ酸モノエステルおよびジエステルが下記一般式 (III) で 示されるホスホン酸エステルである請求項1~4の何れか1項記載の組成物。

 $H(OH)_m P(=O)(OR)_{2\cdot m}$

(III)

〔式中、m は0または1であり、R は一価の有機基である。〕

7. (C) りんオキソ酸モノエステルおよびジエステルが下記一般式 (IV) で示されるホスホン酸エステルである請求項1~5の何れか1項記載の組成物。

$$HP(=O)-Y \qquad (IV)$$

〔式中、Y は二価の α , ω – ジオキシ有機基である。〕

- 8. 更に(A) および(B) 以外の、異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂を1~90 重量部 (対(A) および(B) の合計 100 重量部) 配合してなる請求項1~7の何れか1項記載の組成物。
- 9. 更に無機充填材を1~100 重量部 (対(A) および(B) の合計 100 重量 部)配合してなる請求項1~8の何れか1項記載の組成物。
- 10. 請求項1~9の何れか1項記載の組成物を成形してなる成形体。
- 11. 請求項 $1\sim 9$ の何れか1項記載の組成物を射出成形することにより、
- (B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマーが平均アスペクト比5以上の繊維状で(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂のマトリックス中に存在していることを特徴とする射出成形体。

要約書

液晶性ポリマーが成形品中で繊維化し、従来にない極めて高い補強効果を発現し、機械的強度に優れた成形品を安定して製造できる樹脂組成物を提供する。即ち、(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂 99~50 重量部と、(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー1~50 重量部との合計 100重量部に対し、(C) 下記一般式(I)、(II) で示されるりんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を 0.001 ~2.0 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物である。

$$(X)_{n}P(=O)(OR)_{3\cdot n}$$
 (I)

$$(X)_n P(OR)_{3 \cdot n}$$
 (II)

〔式中、n は1または2であり、X は水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。R は一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なっていてもよい。〕